



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11232925 A**(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01B 1/12**  
**C08F283/12**  
**C08K 3/24**  
**C08L 51/08**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **10051557**(22) Date of filing: **17 . 02 . 98**(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **YASUDA TADASHI**  
**MASAKA FUSASUMI**  
**ITO NOBUYUKI**  
**NORITAKE YOSHIKA**

**(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM  
 SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain conductivity and mechanical strength over a wide temperature range by impregnating a poly-organosiloxane group polymer with an organic electrolyte liquid containing a lithium electrolyte salt.

**SOLUTION:** Poly-organosiloxane group polymer is provided by the following method. Under the existence of 1-90 parts by weight of organopolysiloxane, 99-100 parts

by weight of a monomer constituent consisting of 10-75% by weight of a methacrylic acid alkyl ester unit (a-1) of an alkyl group with 1-3 carbons, 25-90% by weight of a methacrylic acid alkyl ester unit (a-2) of an alkyl group with 4-10 carbons, an ethylene group unsaturated carbonic acid unit (b), and as necessary, a monomer unit (c) which is copolymerizable with these compound (where (a-1)+(a-2)+(b)+(c)=100 wt.%, is polymerized (where organosiloxane+ monomer constituent=100 parts by weight).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-232925

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12 Z
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24
C 0 8 L 51/08		C 0 8 L 51/08
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40 B
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-51557	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月17日	(72) 発明者	安田 直史 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	真坂 房澄 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 信幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 広い温度範囲に渡って導電率および機械強度を保持する高分子固体電解質を提供し、さらに、該高分子固体電解質の高分子成分を正極、負極のバインダーとして用いて該高分子電解質と組み合わせることにより、強固な界面接合を有するとともに電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 オルガノポリシロキサン1～90重量部の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位を含む単量体成分を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体を含有することを特徴とする高分子固体電解質を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) オルガノポリシロキサン 1～90 重量部の存在下に、(a-1) アルキル基の炭素数が 1～3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位 10～75 重量%、(a-2) アルキル基の炭素数が 4～10 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位 25～90 重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単位、および必要に応じて (c) これらと共重合可能な他の単量体単位 [ただし、(a-1) + (a-2) + (b) + (c) = 100 重量%] からなる単量体成分 99～10 重量部 [ただしオルガノポリシロキサン+単量体成分=100 重量部] を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体に、(B) リチウム電解質塩を含有する有機電解液を含浸させてなることを特徴とする、高分子固体電解質。

【請求項 2】 オルガノポリシロキサン 1～90 重量部の存在下に、(a-1) アルキル基の炭素数が 1～3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位 10～75 重量%、(a-2) アルキル基の炭素数が 4～10 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位 25～90 重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸単位、および必要に応じて (c) これらと共重合可能な他の単量体単位 [ただし、(a-1) + (a-2) + (b) + (c) = 100 重量%] からなる単量体成分 99～10 重量部 [ただしオルガノポリシロキサン+単量体成分=100 重量部] を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体をバインダーとして含有する電池電極と、請求項 1 記載の高分子固体電解質とを有することを特徴とする、リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイオン導電性および機械的強度に優れ、易加工性の高分子固体電解質に関し、さらに該高分子固体電解質を用いた、充放電サイクル特性、高容量性および安全性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化軽量化は目ざましく、それに伴って電子機器産業における技術進歩は著しく、電池技術においても高エネルギー密度、安全性等の要求が大きくなっている。かかる要求を満足するには従来のニッケル-カドミウム電池では不可能なことから、負極にカドミウムの代わりに水素吸蔵合金を使用するニッケル水素電池や、非水系電池であるリチウムイオン電池が注目されている。リチウムイオン電池は、重量当たりあるいは体積当たりのエネルギー密度が高いという特長を有する。通常、リチウムイオン電池の電解質としては、リチウム塩を有機非水溶媒に溶解させた液体電解質が用いられており、ポリオレフィン製の多孔膜をセパレーターとして両者を併せて実用に供されている。液

体電解質の問題点としては、漏液を防ぐため強固なパッケージを用いざるを得ず薄型化を図ることが困難なこと、安全上発火の危険性が極めて大きいこと等が挙げられる。

【0003】かかる観点から、近年固体電解質の開発が盛んに進められており、特にフィルムへの成型が容易で薄型化が可能なこと、可撓性に富む等の理由から高分子固体電解質への期待が高まっている。従来知られている高分子固体電解質としてはポリエチレンオキシド (PEO) やポリプロピレンオキシド (PPO) あるいはこれらの共重合体中に  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  等のリチウム電解質を固溶化させたものが代表的なものとして知られている。しかし、これら固溶化タイプの高分子固体電解質は室温下での導電率が低く、実用のリチウム二次電池に使用するには高電流密度での特性が出ないことや、分極による  $iR$  ドロップが大きくエネルギー密度、サイクル特性の劣化を招くこと等大きな問題があった。

【0004】かかる問題を解決するため最近ではリチウム電解質を非水溶媒に溶解させた電解液を高分子中に含浸させて得られるもの、あるいは電解液に高分子を高温で溶解せしめたのち冷却して得られるもの、あるいは単量体ないしはオリゴマーと電解液の共存下、熱や紫外線による重合により得られるもの等の、いわゆるゲル型電解質の開発が進められている。これらゲル型電解質は、導電性が上記固溶体型に比べて優れており、リチウム二次電池への応用が期待されている。しかし、機械強度が弱く信頼性が不足しており、また電池にした場合充分なサイクル特性が得られないという問題点がある。さらに、高分子電解質を用いた電池においては、従来より高分子電解質の特性のみが着目されているが、正極、負極にもバインダー材料として高分子材料が使用されており、正極/電解質の界面や負極/電解質の界面の材料設計を考えた場合、強固な界面接合強度を有し、かつ界面に於ける円滑なイオン移動を保証する材料設計が必要となる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる高分子電解質およびそれを用いたリチウム二次電池の問題点を解決するためになされたもので、広い温度範囲に渡って導電率および機械強度を保持する高分子固体電解質を提供し、さらに、該高分子固体電解質の高分子成分を正極、負極のバインダーとして用いて該高分子電解質と組み合わせることにより、強固な界面接合を有するとともに電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供するものである。

## 【0006】

【発明を解決するための手段】すなわち本発明は、(A) オルガノポリシロキサン 1～90 重量部の存在下に、(a-1) アルキル基の炭素数が 1～3 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位 10～75 重量%、

10

20

30

40

50

(a-2) アルキル基の炭素数が4~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位25~90重量%、

(b) エチレン系不飽和カルボン酸単位、および必要に応じて(c) これらと共重合可能な他の単量体単位[ただし、(a-1)+(a-2)+(b)+(c)=100重量%]からなる単量体成分99~100重量部[ただしオルガノポリシロキサン+単量体成分=100重量部]を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系重合体(以下、「特定重合体」ともいう)に、

(B) リチウム電解質塩を含有する有機電解液を含浸させてなることを特徴とする、高分子固体電解質を提供するものである。さらに、上記特定重合体をバインダーとして含有する電池電極と、上記高分子固体電解質とを有することを特徴とする、リチウム二次電池を提供するものである。

#### 【0007】

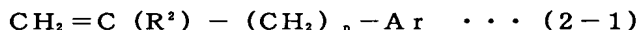
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

#### オルガノポリシロキサン

本発明に使用されるオルガノポリシロキサンは、オルガノシロキサンを縮合することにより得られる。オルガノシロキサンとしては、直鎖状構造、分岐状構造、環状構造を有するものを使用することができるが、特に環状構造を有するものが好ましく、特に下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。



(式中、 $R^1$ は置換または非置換の1価のアルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 $n$ は0~3の整数を\*



(式中、 $R^2$ は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、 $Ar$ はフェニル基、 $n$ は0~12の整数を示す。)

② 下記式(2-2)で表される化合物。



(式中、 $R^3$ はビニル基またはアリル基、 $p$ は0~2の整数を示す。)

③ 下記式(2-3)で表される化合物。



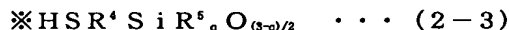
(式中、 $R^6$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基であり、 $r$ は0~6の整数、 $s$ は0~2の整数を示す。)

【0009】前記式(2-1)における $R^2$ としては、水素原子または炭素数1~6のアルキル基が挙げられるが、水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 $n$ は0~12の整数であり、より好ましくは0である。前記①で示される化合物としては、 $p$ -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-( $m$ -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-( $m$ -ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-( $p$ -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシ

\*示す。)前記一般式(1)において、 $R^1$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した基などを挙げることができる。一般式(1)で表されるオルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサンは、予め縮合(重縮合)された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500~1000、000程度のポリオルガノシロキサンであっても良い。また、オルガノシロキサンが予め縮合されてポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば、水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていても良い。

【0008】本発明において、オルガノポリシロキサンは、前記オルガノシロキサンと共にグラフト交叉剤を共縮合していることが好ましい。グラフト交叉剤を用いることによりグラフト率の高い重合体得られ、本発明の目的とする特性に一段と優れた電池電極用バインダーが得られる。グラフト交叉剤としては、以下の①~④で示される化合物を挙げることができる。

① 下記式(2-1)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合わせ持つ化合物。



(式中、 $R^4$ は炭素数1~18の2価または3価の脂肪族飽和炭化水素基、 $R^5$ は脂肪族不飽和基を含有しない炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、 $q$ は0~2の整数を示す。)

④ 下記式(2-4)で表される化合物。

シシラン、3-( $p$ -ビニルフェノキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-( $p$ -ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-( $O$ -ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2,2-ジメトキシジシラン、1-( $P$ -ビニルフェニル)-1,1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3,3-ジエトキシジシラン、 $m$ -ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-( $p$ -イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどの化合物およびこれらの混合物を挙げることができる。これらの中でも、 $p$ -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-( $p$ -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-( $p$ -ビニル

ベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。前記②で示される化合物としては、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。前記③で示される化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。前記④で示される化合物としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。これらのグラフト交叉剤のうちで特に好ましいものは、前記①で示される化合物である。これらのグラフト交叉剤の使用割合は、前記オルガノシロキサン成分との合計量に対して、20重量%以下、好ましくは、0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%である。グラフト交叉剤の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤の割合の増加とともに重合体が低分子量となり、その結果充分なバインダー性能が得られない場合がある。

【0010】本発明に用いられるオルガノポリシロキサンは、前記オルガノシロキサンと必要に応じてグラフト交叉剤とを、乳化剤(界面活性剤)および水の存在化にホモキサーなどを用いてせん断混合し、重縮合させることによって製造することができる。本発明においては、オルガノポリシロキサンは水分散体として使用する。ここで乳化剤は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用する他に、縮合開始剤として機能する。本発明において使用することのできる乳化剤としては、不飽和脂肪酸スルホン酸、水酸化脂肪酸スルホン酸、脂肪酸置換ベンゼンスルホン酸、脂肪酸水素サルフェート類などのアニオン系界面活性剤を挙げることができ、具体的には、テトラデセンスルホン酸、ヒドロキシテトラデカンズルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレルサルフェート、セチルサルフェートなどを挙げることができる。さらに本発明においては、他のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で、上記アニオン系界面活性剤と乳化重合前もしくは乳化重合後に併用してもよい。オルガノポリシロキサンの合成における乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤の合計量に対して、通常0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%である。また、水の使用量は、オルガノシロキサンおよびグラフト交叉剤成分の合計量100部に対して、通常100~500重量部とし、特に200~400重量部が好ましく、縮合温度は、5~100℃とすることが好ましい。本発明で用いられるオルガノポリシロキサンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは30,000~1,000,000、よ

り好ましくは50,000~300,000である。ポリスチレン換算の重量平均分子量が30,000未満では、得られる塗膜の強度が不充分である場合があり、一方1,000,000を超えると塗膜の密着性が低下する場合がある。

#### 【0011】単量体成分

特定重合体の合成に用いられる単量体成分には、アルキル基の炭素数の異なる2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが用いられる。アルキル基の炭素数が1~3の(メタ)アクリル酸アルキルエステル((a-1)成分)としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの化合物は、1種類単独でも、あるいは2種類以上を併用することもできる。アルキル基の炭素数が4~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル((a-2)成分)としては、例えば、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸i-ノニル、(メタ)アクリル酸デシルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種類単独でも、あるいは2種類以上を併用することもできる。

(a-1)アルキル基の炭素数が1~3の(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、得られる特定重合体の乾燥塗膜の電解液に対する膨潤率を高め、特定重合体に弾性、強度、接着力を与えるために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分全体に対して10~75重量%、好ましくは10~65重量%、さらに好ましくは11~60重量%である。(a-1)成分の配合割合が10重量%未満では、乾燥塗膜の電解液に対する膨潤率が低くなり電解液が電極まで染み込まないためイオン導電性が劣る。一方75重量%を超えると、乾燥塗膜の電解液に対する膨潤率が高くなりすぎ、塗膜強度、密着性なども低下して好ましくない。

(a-2)アルキル基の炭素数が4~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、得られる特定重合体に弾性、強度、接着力を与えるために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分全体に対して25~90重量%、好ましくは30~85重量%、さらに好ましくは33~83重量%である。(a-2)成分の配合割合が25重量%未満では、乾燥塗膜の密着性、弾性が劣り、一方90重量%を超えると、重合系の安定性が劣り、乾燥塗膜がべとつき、また密着性、強度なども低下して好ましくない。

【0012】(b)エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、イタコ

ン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸である。これらの(b)エチレン性不飽和カルボン酸は、得られる特定重合体の安定性と耐水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であって、1種類単独でも、あるいは2種類以上を併用することもできる。(b)成分の配合割合は、単量体成分全体に対して、通常、0.5~15重量%、好ましくは2~13重量%、さらに好ましくは3~10重量%である。配合割合が0.5重量%未満では、得られる特定重合体のバインダー性能および耐薬品性が劣る場合があり、一方15重量%を超えると、耐水性および貯蔵安定性が劣る場合がある。

【0013】さらに、(c)これらと共重合可能な他の単量体は、例えば、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロルー-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルアステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、好ましくはアクリロニトリル、(メタ)アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどである。これらの(c)共重合可能な他の単量体は、1種単独でもあるいは2種類以上を併用することもできる。

(c)共重合可能な他の単量体は、単量体成分中、好ましくは60重量%以下の割合で用いられる。60重量%を超えると、造膜性の低下、成膜後の変色、塗膜の収縮などの問題があり好ましくない。

#### 【0014】特定重合体の製造

本発明で用いられる特定重合体は、前記オルガノポリシロキサン水分散体の存在下に、単量体成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。オルガノポリシロキサンの水性分散体存在下で単量体成分を重合する際の仕込み組成は、オルガノポリシロキサン成分(固形分換算)が1~90重量部、好ましくは3~50重量部、さらに好ましくは5~30重量部であり、単量体成分が99~10重量部、好ましくは97~50重量部、さらに好ましくは95~70重量部[ただし、オルガノポリ

シロキサン+単量体成分=100重量部]である。ここで、オルガノポリシロキサンが1重量部未満では、得られる電池電極形成用バインダーの十分な密着性、耐水性が得られず、一方90重量部を超えると、塗膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。また、本発明に用いる特定重合体は、トルエンに対する不溶分が90重量%以上であることが好ましい。この割合が90重量%未満の場合には、えられる塗膜の強度が不足し、電池とした場合のサイクル特性に悪影響を与える場合がある。

#### 【0015】高分子固体電解質

本発明の高分子固体電解質は、上記のようにして得られた特定重合体を水または有機溶剤に分散したものをキャストにより製膜し、乾燥フィルムを作成した後、該乾燥フィルムにリチウム電解質塩を含有する有機電解液を含浸させることにより得ることが出来る。特定重合体を水に分散させた場合の分散粒子径は、通常、0.01~2.0 $\mu$ m、好ましくは0.1~0.6 $\mu$ mである。

【0016】また、特定重合体を分散して使用することのできる有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トリクロロメチルベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジオキサン、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；シクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、1-デカノン、2-デカノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン等のケトン系溶

媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-メチル-3-ピロリドン、N-アセチル-3-ピロリドン、N-ベンジル-3-ピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-プロポキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のアセテート系溶媒を挙げることができる。前記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】更に本発明の高分子固体電解質は、上記特定重合体の2種以上をあらかじめ混合してキャストフィルムを得ることによっても得ることが出来る。本方法を用いれば、電解液の含浸量や導電率の値を任意に制御することが可能となる。さらに本発明の高分子固体電解質において導電性を低下させず強度を向上させる手段として、二酸化珪素粉末を添加することもできる。用いられる二酸化珪素粉末としては無水で比表面積の大きなものが好ましく、気相法で作成されるヒュームドシリカ等が好ましい。2酸化珪素の添加割合は、特定重合体の固形分100部に対し0.5～30部が好ましい。

【0018】本発明の高分子固体電解質に用いられる有機電解液は、非水系溶媒中にリチウム塩よりなる電解質が溶解されてなるものである。有機電解液を得るための電解質であるリチウム塩は、特に限定されるものではなく種々のものを用いることができる。その具体例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。電解液を得るための非水系溶媒は、電解質として用いられるリチウム塩を溶解するものであれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、メチルフォルメート、メチルアセテート、メチルプロピネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の非プロトン性

極性溶媒が挙げられる。これらの非水系溶媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。

【0019】非水系電解液におけるリチウム塩の濃度は、重量モル濃度で0.05～5.0mol/lであることが好ましい。リチウム塩の濃度が該範囲外である場合には、濃度が高くても低くても、電導度の低下が生ずる場合があるため好ましくない。また、本発明の高分子固体電解質における非水系電解液の含浸率（乾燥状態の高分子に対する含浸された非水系電解液の割合）は、50～400重量%であることが好ましい。非水系電解液の含浸率が50重量%未満である場合には、大きな電導度が得られにくく好ましくない。一方、非水系電解液の含浸率が400重量%を超える場合には、得られる高分子固体電解質の機械的強度が低下する場合がある。

#### 【0020】リチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、上記特定重合体をバインダーとして含有する電池電極と、本発明の高分子固体電解質とを有することを特徴とする。上記電池電極は、特定重合体からなるバインダーと電極活物質などの電極材料からなる電池電極用組成物を集電材と共に成形しても良いし、またはアルミ箔、銅箔などを集電材とし、これに電池電極用組成物を塗布して得られる。好ましくは、スラリー状にした電池電極用組成物を、集電材に塗布し、加熱し、乾燥することによって得られる。塗工により得られた電極はさらに、ロール圧延、プレス圧延等の加圧処理を行い電極活物質の充填密度の制御を行うこともできる。電池電極用組成物の塗布方法としては、スリットコーター法、リバースロール法、コンマバー法、グラビア法、エアナイフ法など任意の方法を用いることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。乾燥温度は、通常130℃～200℃で行うのが好ましい。上記バインダーは、電極活物質100重量部に対して固形分で0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部配合される。バインダーの配合量が0.1重量部未満では良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。また、該バインダーには必要に応じて、添加剤として増粘剤を、特定重合体100重量部に対して1～200重量部用いてもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどが含まれる。

【0021】上記電池電極用組成物に用いられる電極活物質としては、特に限定されるものではないが、正極用活物質としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}$ 、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}$ 、 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}$ 、 $\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}$ 、 $\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、

$\text{Li}_x\text{Co}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ などの無機化合物が挙げられる。特に $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}$ 、 $\text{Sn}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_2$ などのリチウムイオン含有複合酸化物を用いた場合、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。また、導電性付与のために、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性カーボンを、前記活物質と一緒に配合してもよい。また、用いる負極用活物質としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維および/またはその粉砕物、PAN系炭素繊維および/またはその粉砕物、ピッチ系炭素繊維および/またはその粉砕物などの炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子、スズ酸化物やフッ素などの化合物からなるアモルファス化合物などが挙げられる。特に、黒鉛化度の高い天然黒鉛や人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンなどの黒鉛質材料を用いた場合、充放電サイクル特性が良く、容量が高い電池を得ることができる。また、用いる負極用活物質の炭素質材料の平均粒径は、電流効率の低下、スラリーの安定性の低下、また得られる電極の塗膜内での粒子間抵抗の増大などの問題により、0.1~50 $\mu$ 、好ましくは3~25 $\mu$ 、さらに好ましくは5~15 $\mu$ の範囲であることが好適である。さらに、電池電極用組成物には、必要に応じて、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えてもよい。

【0022】リチウム二次電池の作成方法としては、大別して以下の2つの方法が挙げられる。

(1) 塗工により作成した正極および/または負極の表面に、特定重合体の水分散体ないしは有機溶剤分散体を塗工し乾燥させ、水ないし有機溶剤を除去してから、正極/高分子電解質/負極の順に積層し、接合する方法。

(2) キャスト等の方法で特定重合体のフィルムを作成し、正極と負極の間に該フィルムを挟み、圧延ロール等で接合する方法。

【0023】高分子電解質層の厚みとしては10 $\mu$ ~300 $\mu$ の範囲が適当である。また、高分子電解質層の有機電解液への含浸の工程は、一体化される前に行っても後に行ってもよい。例えば、(1)の方法においては、正極および/または負極に特定重合体を塗工した後有機電解液に含浸しても、接合を行った後に有機電解液を含浸してもよい。また、(2)の方法においては、特定重合体のフィルムに有機電解液を含浸させてから接合を行ってもよく、接合を行ってから有機電解液を含浸させ

てもよい。ここで、(1)および(2)の方法における接合方法としては圧延ロールやプレス等の加圧による方法が例示できる。本発明の特定重合体は、水ないしは上記の有機溶剤への分散体であるため一旦水ないし有機溶剤を除去すればそれらに対し不溶となるため上記(1)のような重ね塗り塗工のプロセスが可能となる。

【0024】どのような方法によっても、特定重合体を、高分子電解質媒体、正極バインダーおよび負極バインダーとして用いた本発明のリチウム二次電池は、電極と電解質との界面が力学的に強固に接合し、かつイオン伝導性にも優れた界面を形成するため、サイクル特性およびレート特性に優れたリチウム二次電池となり得る。また、上記方法により得られる電池は高分子電解質型電池として電解液の漏液が無く薄型化の容易な電池とすることができる。

#### 【0025】

【実施例】以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### 20 合成例1

(1) p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これを $\alpha$ -オレフィンスルホン酸( $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{Na}$ 約75重量%、 $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{Na}$ 約25重量%の混合物)2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたオルガノポリシロキサン水分散体を、炭酸ナトリウム水溶液pH7に中和した。

(2) コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、100重量部(固形分)のオルガノポリシロキサン水分散体、イオン交換水70部および過硫酸アンモニウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。

(3) 一方、別容器でメチルメタクリレート11重量部、n-ブチルアクリレート82重量部およびメタアクリル酸5重量部、N-メチロールアクリルアミド2重量部を混合し、3時間かけて(2)のオルガノポリシロキサン水分散体に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌した後反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、特定重合体Aの水分散体を得た。

#### 【0026】合成例2~5

合成例1において、オルガノポリシロキサンの使用量および単量体成分の組成を表1のとおりとした以外は、合



成例1と同様にして特定重合体B～Eの水分散体を得た。

#### 比較合成例1

コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパブルフラスコに、イオン交換水70部および過硫酸アンモニウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で表2に示す成分を混合し、3時間かけて前記フラスコに滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌した後反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、アクリルエマルジョン（以下、「重合体a」ともいう）を得た。

#### 比較合成例2

\*

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
重合体No.	A	B	C	D	E	a	b
モノマー組成	100	100	100	50	200	0	0
単量体成分							
MMA (a-1)	11		10	58	58	11	10
EMA (a-1)		58					
BA (a-2)	82	35	72	35	35	82	
MAA (b)	2	2	5	2	2	5	3
AA (b)							
AN (c)	5	5	11	5	5		
NMAM (c)			2			2	
ST (c)							47
BD (c)							40
粒径 (nm)	280	290	300	375	360	266	150

(単位：重量部)

なお、表1における単量体の略号は、次の化合物を示す。

MMA=メタクリル酸メチル ((a-1)成分)

EMA=メタクリル酸エチル ((a-1)成分)

BA=アクリル酸ブチル ((a-2)成分)

MAA=メタクリル酸 ((b)成分)

AA=アクリル酸 ((b)成分)

AN=アクリルニトリル ((c)成分)

NMAM=N-メチロールアクリルアミド ((c)成分)

ST=スチレン ((c)成分)

BD=ブタジエン ((c)成分)

#### 【0028】実施例1

合成例1で得られた特定重合体Aの水分散体をガラスシャーレ上に展開し、常温、常圧で72時間自然乾燥させた後、80℃で0.01 Torr以下の条件で5時間真空乾燥させることにより、特定重合体Aのフィルムを得た。次に、リチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>を用い、溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合物(重量比でEC:DMC=

\* 攪拌機を備えたオートクレーブに、イオン交換水70部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で表2に示す成分を混合し、15時間かけて前記オートクレーブに滴下した。滴下中は、80℃で反応を行った。滴下終了後、さらに85℃で5時間攪拌した後反応を終了させた。25℃に冷却後、水酸化カリウムでpHを7に調整し、その後スチームを導入して残留単量体を除去し、次いで濃縮しスチレン-ブタジエン系共重合体ラテックス(以下、「重合体b」ともいう)を得た。

【0027】

【表1】

1:2のもの)を用い、リチウム塩濃度が1mol/lの有機電解液(1)を調整した。特定重合体Aのフィルムを該有機電解液(1)中に24時間浸漬することにより、膜厚120μmの、本発明の高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質における電解液の含浸率は80重量%であった。得られた高分子固体電解質フィルムの両面に、厚みが0.5mm、直径10mmのステンレス(SUS)製の電極板を密着させ、当該高分子固体電解質を密封型セル内に、厚み方向に5kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えた状態で配置し、25℃、50℃、75℃および100℃の各々における導電率を測定した。結果を表2に示す。

#### 実施例2

実施例1と同様に、特定重合体Aのフィルムを得た。次に、リチウム塩としてLiClO<sub>4</sub>を用い、溶媒としてECとジエチルカーボネート(DEC)との混合物(重量比でEC:DEC=1:2のもの)を用い、リチウム塩濃度が1mol/lの有機電解液(2)を調整した。特定重合体Aのフィルムを該有機電解液(2)中に24時間浸漬したこと以外は実施例1と同様にして、高分子固体電解質を作製し、得られた高分子固体電解質におけ

る電解液の含浸率および導電率を評価した。結果を表 2 に示す。

### 実施例 3 ～ 2 0、比較例 1 ～ 2

実施例 1 において、特定重合体と有機電解液の種類を表 2 に示した組成にした以外は実施例 1 と同様にして、高 \*

\* 分子固体電解質を作製し、得られた高分子固体電解質における電解液の含浸率および導電率を評価した。結果を表 2 に示す。

【0029】

【表 2】

		特定重合体	電解液		膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	導電率( $10^{-4}\text{S/cm}$ )		
			種類	含浸率		25℃	50℃	75℃
実 施 例	1	A	(1)	8 0	120	6.2	8.0	11
	2	A	(2)	7 8	120	6.0	7.6	10
	3	B	(1)	3 0 0	100	28	38	46
	4	B	(2)	2 9 0	100	27	36	43
	5	C	(1)	1 5 5	130	12	16	20
	6	C	(2)	1 4 0	130	10	14	19
	7	D	(1)	3 3 0	120	36	46	57
	8	D	(2)	3 1 0	120	35	44	54
	9	E	(1)	2 1 0	110	19	25	31
	10	E	(2)	1 9 5	110	18	23	29
	11	A/B=70/30	(1)	1 5 0	110	12	16	21
	12	A/B=70/30	(2)	1 4 0	110	11	15	19
	13	A/B=50/50	(1)	2 0 0	130	17	23	28
	14	A/B=50/50	(2)	1 8 5	130	15	21	26
	15	A/B=30/70	(1)	2 3 5	100	23	30	37
	16	A/B=30/70	(2)	2 2 0	100	22	29	36
	17	A( $\text{SiO}_2$ 5%)	(1)	8 0	110	6.1	7.8	10
	18	A( $\text{SiO}_2$ 15%)	(1)	8 0	120	6.0	7.8	10
	19	B( $\text{SiO}_2$ 5%)	(1)	3 0 0	130	27	37	46
	20	B( $\text{SiO}_2$ 15%)	(1)	2 9 0	130	26	37	45
比 較 例	1	a	(1)	6 5 0	120	52	—	—
	2	b		2 0	100	0.06	0.08	0.11

・表中、特定重合体の比率は重量比を示す。

・表中、 $\text{SiO}_2$  は二酸化珪素粉末（ヒュームドシリカ 日本アエロジル（株）製、平均粒径 30 nm）を示し、例えば（ $\text{SiO}_2$  5%）は、二酸化珪素粉末を 5 重量% 添加していることを示す。

・含浸率の単位は、重量%である。

・導電率の測定結果において、「—」は、「測定不可」を表す。

【0030】上記表 2 において、「測定不可」とは、高分子固体電解質の機械的強度が弱いため、当該高分子固体電解質が  $5\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力によって潰れてしまい、これにより、電極がショートしたため、導電率の測定を行うことができなかった場合を示している。表 2 の結果から明らかなように、実施例 1 ～ 20 に係わる高分子固体電解質は、十分に高い導電性を有し、しかも広い温度範囲にわたって十分に高い機械的強度を有するものであることが確認された。これに対し、比較例 1 に係わる高分子固体電解質においては、高い導電性が得られるものの極端に機械的強度が弱い問題点があり、一方比較例 2 においては低い導電性しか得られなかった。

【0031】実施例 2 1

(1) 正極の作製；平均粒径  $10\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  9 2. 5 重量部、アセチレンブラック 4 重量部、平均粒径  $7\mu\text{m}$  の天然グラファイト 2 重量部、合成例 1 で得られた特定重合体 A を固形分で 1. 0 重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 0. 5 重量部およびトータルの水分量 8 0 重量部の割合で混合攪拌し塗工液を得た。A 1 箔（厚さ  $18\mu$ ）を基材としてこの塗工液を  $250\text{g}/\text{m}^2$  の量で塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 3 時間真空乾燥し、 $130^\circ\text{C}$  に加熱した圧延ロールにて圧延押し出しを行い、厚さ  $120\mu\text{m}$  の正極シートを得た。

40 (2) 負極の作製；メソフェーズピッチカーボン繊維（平均繊維長  $15\mu\text{m}$ 、公称容量； $310\text{mAh}/\text{g}$ ）1 0 0 重量部、合成例 1 で得られた特定重合体 A を固形分で 1. 5 重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で 0. 5 重量部およびトータルの水分量として 2 2 0 重量部を加え、よく混合して塗工液を得た。厚さ  $18\mu\text{m}$  の圧延銅箔を基材として、この得られた塗工液を  $100\text{g}/\text{m}^2$  の量で塗布し、 $130^\circ\text{C}$  で 3 時間真空乾燥し、さらに  $130^\circ\text{C}$  に加熱した圧延ロールにより加圧圧延し、厚さ  $80\mu\text{m}$  の負極シートを得た。

(3) 電池の作製(作成法(1)) ; 上記正極シートおよび負極シートの各々表面に、特定重合体Aの水分散体を塗工し、130℃で3時間真空乾燥を行い、各電極と特定重合体Aの一体化物を得た。得られた特定重合体A層の厚みは正極、負極ともに50μmであった。これら一体化物を、実施例1で用いた有機電解液(1)中に6時間浸漬し、電極/高分子固体電解質一体化物を得た。得られた正極/高分子固体電解質の一体化物と負極/高分子固体電解質の一体化物を、各々の高分子固体電解質面同士で合わせ、130℃に加熱した圧延ロールを通して加圧圧延し、本発明のリチウム二次電池を得た。得られた電池を2cm<sup>2</sup>(15.958mm径)のサイズで打ち抜き、CR2016用のSUS製コインセル容器にギャップ調節用のウエーブワッシャーとともにセットし、かしめ機にて封止し、電池特性評価用のコインセルを作製した。このコインセルを用い、0.5C定電流一定電圧充電(カットオフ電圧4.2V、4時間充電)、0.5C定電流放電(カットオフ電圧3.0V)の条件で充放電サイクルテストを行い、500サイクルまでの容量変化を調べた。結果を表3に示す。

#### 実施例2.2

実施例2.1と同様にして正極シート、負極シートを作製し、電池の作製を行った。

10

\* (4) 電池の作製(作成法(2)) ; 特定重合体Aの水分散体をA4サイズのガラス製バットにてキャストし、膜厚100μmの特定重合体Aのフィルムを得た。当該フィルムを正極と負極の間に挟み150℃に加熱した圧延ロールを通し、正極/特定重合体A/負極の一体化物を得た。当該一体化物を、実施例1で用いた有機電解液(1)中に12時間浸漬させ、本発明のリチウム二次電池を得た。得られたリチウム二次電池を用いて実施例2.1と同様にコインセルを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

#### 【0032】実施例2.3~2.4

実施例2.1または実施例2.2において、表6に示した特定重合体を用いた以外は実施例2.1または実施例2.2と同様にして、本発明のリチウム二次電池を得た。得られたリチウム二次電池を用いて実施例2.1と同様にコインセルを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

#### 比較例3~7

高分子固体電解質の代わりに、表3に示した特定重合体を用いた正極と負極の間にセパレーターとして電解液を含浸させた不織布を置き、実施例2.1と同様に評価用コインセルを作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

20

#### 【0033】

#### 【表3】

		特定重合体			作製法	容量保存率(%)		
		正極	負極	電解質		初期	500サイクル後	0.5C→2C
実施例	21	A	A	A	(1)	96.3	98.5	90.5
	22	A	A	A	(2)	95.5	96.7	89.5
	23	A	A	A/B=50/50	(1)	98.7	98.0	94.0
	24	A	A	A/B=50/50	(2)	98.4	96.5	93.5
	25	B	B	B	(1)	99.1	93.5	96.2
	26	B	B	B	(2)	98.7	92.7	95.3
	27	C	C	C	(1)	97.1	95.2	95.0
	28	C	C	C	(2)	96.6	94.6	94.3
	29	D	D	D	(1)	99.6	92.6	96.5
	30	D	D	D	(2)	98.9	91.3	95.7
	31	E	E	E	(1)	97.4	97.5	92.3
	32	E	E	E	(2)	96.8	96.0	91.7
	33	A	A	B(SiO <sub>2</sub> 15%)	(1)	99.2	98.7	96.6
	34	A	A	B(SiO <sub>2</sub> 15%)	(2)	98.7	97.9	95.9
比較例	3	A	A	—	—	97.1	98.0	94.5
	4	B	B	—	—	99.4	93.2	96.3
	5	C	C	—	—	97.6	95.0	95.2
	6	a	a	—	—	99.6	74.1	93.0
	7	b	b	—	—	96.3	98.0	73.1

【0034】ここで初期容量の%の意味は、負極のカーボンの公称容量(310mAh/g)を100%として得られた値である。表3に示した結果から、特定重合体を用いた高分子固体電解質を有するリチウム二次電池は、サイクル特性、レート特性ともに優れた電池である

50

ことが判る。比較例3~5では正負極のバインダーに特定重合体を用い、電解質として液体電解質を用いた場合の比較であるが、実施例と比較して、高分子電解質としても液体電解質に対し何ら遜色のないことが判る。比較例6では初期容量こそ良好であるが、サイクル特性が大

きく劣ることが判る。また、比較例 7 ではサイクル特性は良好であるが、レート特性に劣ることが判る。

【0035】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、高イオン導電性が得られかつ広い温度範囲で機械的に安定な強度\*

\*を保つことが出来る。さらに高分子固体電解質を用いた本発明のリチウム二次電池は、電解液の漏液の恐れがなくしかもサイクル特性、レート特性に優れた性能を発揮する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 則武 芳佳  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内